

# ПРИЛОЖЕНИЯ



## СОДЕРЖАНИЕ ПРИЛОЖЕНИЙ

<u>Приложение</u>		<b>Стр.</b>
1.	СПЕЦИФИКАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ДЕТОНАТОРОВ .....	399
2.	МЕТОД БРЮСЕТОНА И МЕТОД СРАВНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ .....	403
3.	КАВИТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ .....	407
4.	НАЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНЫ, У КОТОРЫХ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ПОДРОБНЫЕ ДАННЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ИСПЫТАНИЙ .....	411
5.	ПРИМЕР МЕТОДА ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА АВАРИЙНОГО ВЫПУСКНОГО ОТВЕРСТИЯ .....	413
6.	ПРОЦЕДУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ .....	419

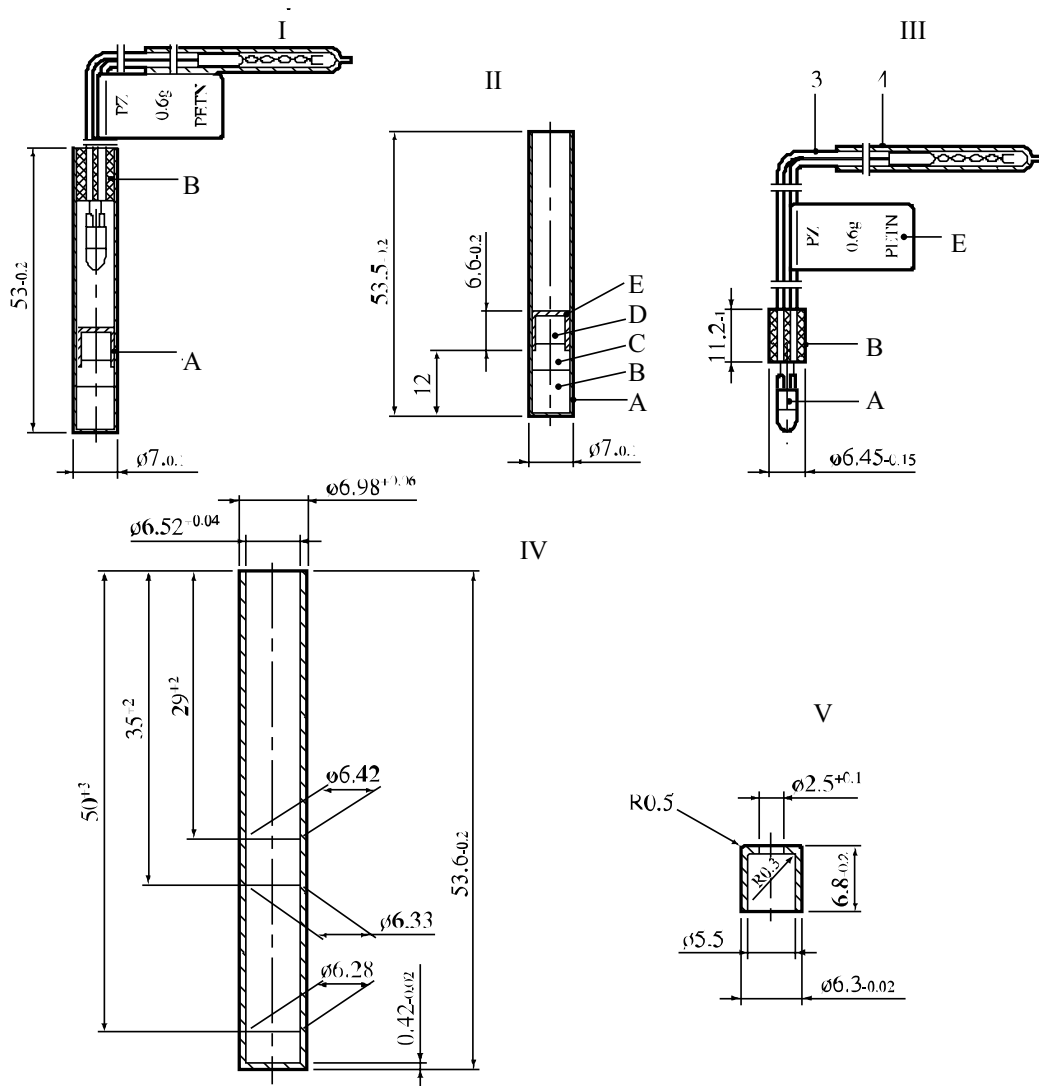


## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## СПЕЦИФИКАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ДЕТОНАТОРОВ

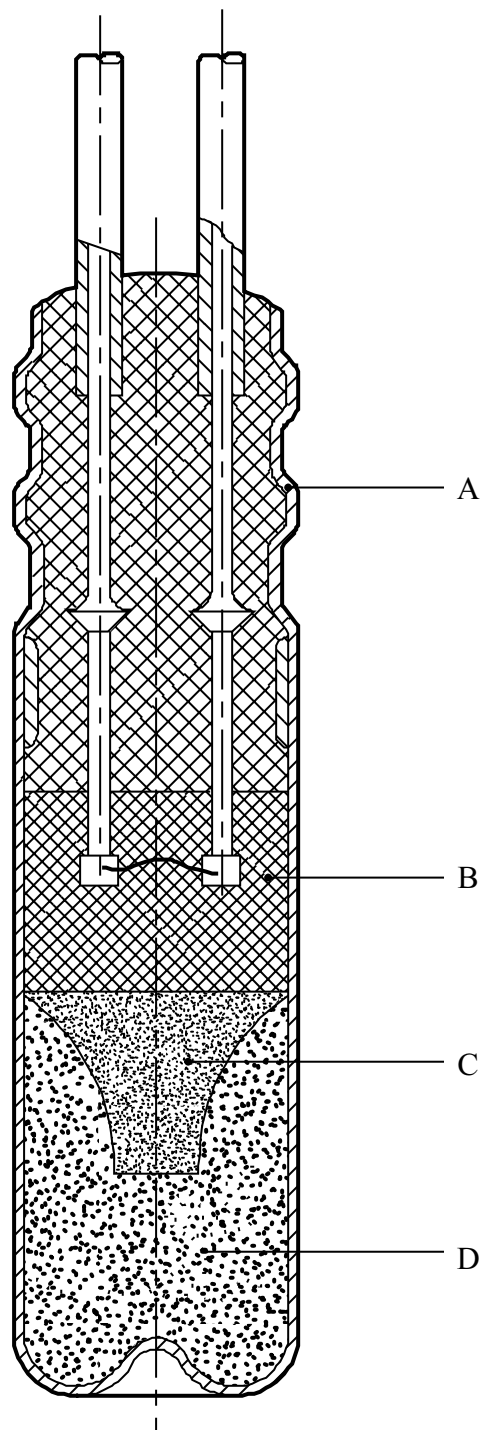
## 1. Характеристика стандартного электрического капсюля-детонатора, содержащего 0,6 г тетранитропентаэритрита (ТЭН)

Рис. №	Компонент №	Компонент	Описание	Примечания
I	A	Капсюль-детонатор		
	B	Воспламенитель	Он не должен подвергаться сжатию. Рекомендуемое количество пиротехнического вещества в воспламенительном составе: от 20 до 50 мг.	Пример: электровоспламенитель Fa. DNAG, Германия, T10-U, с алюминиевым покрытием.
II	A	Гильза	Полая гильза из чистой меди (5% цинка) или из других сплавов, состав которых колеблется от вышеназванного сплава до чистой меди. Размеры гильзы показаны на рисунке. Если необходимо, гильзы для стандартных детонаторов отбираются путем проверки точных размеров каждой гильзы.	
	B	а) Вторичный заряд	Донный заряд: 0,40 г ( $\pm 0,01$ г) ТЭН; сжат под давлением 440 баров.	ТЭН может содержать до 0,5% сажистого вещества для предотвращения электростатических зарядов во время работы с детонатором и для улучшения характеристик текучести.
	C		Промежуточный заряд: 0,20 г ( $\pm 0,01$ г) ТЭН; сжат под давлением 20 баров.	Общая высота вторичного заряда: 12,3 мм ( $\pm 0,6$ мм).
	D	Воспламенительный заряд (инициирующий заряд)	Свободный выбор вещества и его количества. Однако следует использовать количество, превышающее, по меньшей мере, в два раза минимальное количество, требуемое для инициирования. Общий кислородный баланс инициирующего и вторичного зарядов должен быть не более отрицательным, чем 9,5% O <sub>2</sub> .	Пример: 0,30 $\pm$ 0,01 г декстринированного азиды свинца с чистотой 88%, сжатого под давлением 440 баров.
	E	Внутренний цилиндр (с отверстием)	—	Внутренний цилиндр с отверстием не требуется. Исключается прессование инициирующего заряда на сильно сжатый вторичный заряд.
III	A	Воспламенитель	—	Пример: электровоспламенитель Fa. DNAG, Германия, T10-U, с алюминиевым покрытием.
	B	Закрывающая пробка	—	Особых требований не предъявляется. Однако она должна обеспечивать абсолютную герметичность (во избежание образования азиды меди и для обеспечения необходимой инициирующей способности). Вполне достаточно обычной коммерческой конструкции.
	C	Провод	—	По свободному выбору при условии учета опасностей, связанных с электричеством (контактная электризация, паразитные токи). Однако не разрешается использовать внутри детонатора изолирующее покрытие из пластмассы.
	D	Трубка короткого замыкания	Полимерная трубка	
	E	Маркировка		



I	Электрический капсюль-детонатор	II	Капсюль-детонатор (стандартный детонатор)
III	Воспламенитель	IV	Гильза
V	Внутренний цилиндр		
(A)	Капсюль-детонатор	(B)	Воспламенитель
(C)	Промежуточный заряд	(D)	Воспламенительный заряд
(E)	Внутренний цилиндр		

Рис. А1.1: СТАНДАРТНЫЙ ДЕТОНАТОР (ЕВРОПЕЙСКИЙ)



- 
- (A)     Алюминиевый корпус (материал – алюминиевый сплав 5052; длина – 31,8 мм; внешний диаметр – 7,06 мм; толщина стенок – 0,19 мм)
  - (B)     Электровоспламенитель и заряд воспламенителя
  - (C)     Воспламенительный заряд (0,195 г декстринированного азиды свинца)
  - (D)     Донный заряд (0,447 г ТЭН, сжатого под давлением 28 МПа)
- 

**Рис. А1.2: ДЕТОНАТОР № 8 (США)**

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### МЕТОД БРЮСЕТОНА И МЕТОД СРАВНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

#### 1. Метод Брюсетона

**Введение:** Метод Брюсетона используется для определения уровня воздействия, при котором вероятность получения положительного результата составляет 50%.

**Процедура:** Метод состоит в применении различных уровней воздействия с целью установить, происходит ли положительная реакция. Рабочие характеристики испытания сосредоточены вокруг критической зоны; в следующем испытании применяется воздействие, которое на один уровень ниже предыдущего, если получен положительный результат, и на один уровень выше, – если получен отрицательный результат. Обычно проводится пять предварительных испытаний с целью установить начальный уровень в приблизительно конкретной зоне, и затем производится по меньшей мере 25 испытаний для получения данных, используемых при расчетах.

**Вычисление результатов:** Для определения уровня, при котором вероятность получения положительного результата составляет 50% ( $H_{50}$ ), используются лишь положительные (+) или лишь отрицательные (–) показатели – в зависимости от того, какой из этих показателей составляет меньшую сумму. Если их получено равное количество, то могут использоваться как положительные, так и отрицательные показатели. Данные заносятся в таблицу (например, в таблицу A2.1) и суммируются, как показано в таблице A2.2. В колонке 1 таблицы A2.2 содержатся значения высот сбрасывания, указанные в убывающем порядке, начиная с наименьшего уровня, при котором зарегистрирован результат испытания. В колонке 2 "i" – число, соответствующее числу равных приращений по отношению к базовой или нулевой линии. В колонке 3 содержится число положительных [n(+)] или отрицательных [n(–)] значений для каждой высоты сбрасывания. В четвертой колонке табулируется результат путем умножения "i" на "n", тогда как в пятой колонке результаты табулируются путем умножения "i<sup>2</sup>" на "n". Средний показатель вычисляется с помощью следующего уравнения:

$$H_{50} = c + d \times \left( \frac{A}{N_s} \pm 0,5 \right),$$

где  $N_s = \sum n_i$ ,  $A = \sum (i \times n_i)$ ,  $c$  = наименьшая высота сбрасывания, и  $d$  = интервал высот.

Если используются отрицательные результаты, знак внутри скобок положительный, и он отрицательный, если используются положительные результаты. Стандартное отклонение  $s$  может быть рассчитано по формуле:

$$s = 1,62 \times d \times \left( \frac{N_s \times B - A^2}{N_s^2} + 0,029 \right),$$

где  $B = \sum (i^2 \times n_i)$ .

**Пример результатов:** Если по данным таблицы A2.2 наименьшая высота сбрасывания составляет 10 см, интервал высот 5 см, сумма  $i \times n(-)$  16, сумма  $i^2 \times n(-)$  30, и сумма  $n(-)$  12, то средняя высота составляет:

$$H_{50} = 10 + 5 \times \left( \frac{16}{12} + 0,5 \right) = 19,2 \text{ см},$$

и стандартное отклонение:

$$s = 1,62 \times 5 \times \left( \frac{12 \times 30 - 16^2}{12^2} + 0,029 \right) = 6,1.$$

**Справочная литература:** W.J. Dixon and F.V. Massey, Jr. "Introduction to Statistical Analysis, McGraw-Hill Book Co., Toronto, 1969.



**Таблица А2.1: ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ**

Высота сбрасывания (см)	РЕЗУЛЬТАТ СБРАСЫВАНИЯ																									ЧАСТОТА		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	+	-	
30								+																			1	
25							-		+				+				+		+								4	1
20				+		-				+		-		+		-		-		+		+					5	4
15	+		-		-						-				-						-		+			+	3	5
10		-																							-			2
																											13	12

- 404 -

**Таблица А2.2: СВОДНЫЕ ДАННЫЕ**

Высота (см)	РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ			
	i(-)	n(-)	i(-).n(-)	i <sup>2</sup> (-).n(-)
25	3	1	3	9
20	2	4	8	16
15	1	5	5	5
10	0	2	0	0
СУММА		N <sub>s</sub> = 12	A = 16	B = 30

## 2. Метод сравнения образцов

**Введение:** Эта процедура может быть применена к любому испытанию, в ходе которого используется метод Брюстона. Сравнительное испытание образцов (СИО) – это непараметрическая процедура, позволяющая получить высоконадежные данные при различии в чувствительности в случаях, когда по методу Брюстона получены близкие по значению средние показатели.

**Процедура:** Образцы взрывчатого вещества А испытываются по обычному методу Брюстона, но поочередно с образцами взрывчатого вещества В. Однако вместо того, чтобы проходить собственную полную программу, каждый образец взрывчатого вещества В подвергается воздействию того же уровня, что и в непосредственно предыдущем испытании с использованием образца А. Таким образом, на каждом уровне воздействия по мере осуществления эксперимента одно испытание проводится на образце А и другое – на образце В. Если оба из них реагируют или оба из них не реагируют, то считается, что необходимый для оценки результат неизвестен. Для оценки используются лишь пары противоположных результатов.

**Вычисление результатов:** Если имеется количество  $n$  пар противоположных результатов, а  $x$  составляет число положительных реакций наименее чувствительного образца в этих парах, т. е.  $x < (n - x)$ , то в таком случае степень достоверности ( $K\%$ ) того, что образец действительно менее чувствителен, рассчитывается по статистике Бернулли.  $K$  может быть рассчитана по следующей формуле:

$$K = 100 \times \left( 1 - 2^{-n} \times \left( \sum_{i=0}^x \frac{n!}{i!(n-i)!} \right) \right)$$

В нижеследующей таблице приведены различные примерные значения  $K$  для серии значений  $x$  и  $n$ .

$x \backslash n$	15	20	25	30
2	99			
3	98	99		
4	94	99		
5	85	98	99	
6	70	94	99	
7		87	98	99
8		75	95	99
9		59	89	98
10			79	95

При отсутствии действительного различия между двумя образцами доля случаев, когда пары результатов представляют собой одинаковые приращения  $i$ , в то же время,  $(n - 2x)$ , не свидетельствует об общей тенденции к возрастанию по ходу испытания.

**Примеры результатов:** Циклотетраметилентетранитрамин, смешанный с 0,1% крупного порошка с размером частиц 45–63 мкм, имеет по сравнению с неизменным составом циклотетраметилентетранитрамина значение  $x$ , равное 3 при  $n = 13$ , т. е. смесь циклотетраметилентетранитрамина более чувствительна со следующей степенью достоверности:

$$K = 100 \times \left( 1 - 2^{-13} \times \left( \sum_{i=0}^3 \frac{13!}{i! \times (13-i)!} \right) \right)$$

$$= 100 \times \left( 1 - \frac{1+13+78+286}{8192} \right) = 95,4\%$$

Сравнение подозреваемого образца размельченного циклотетраметилентетранитрамина с обычным образцом дало результат  $x = 6$  при  $n = 11$ , указывая на то, что первый образец более чувствителен со следующей степенью достоверности:

$$K = 100 \times \left( 1 - 2^{-12} \times \left( \sum_{i=0}^6 \frac{11!}{i! \times (11-i)!} \right) \right)$$

$$= 100 \times \left( 1 - \frac{1+11+55+165+330+462+462}{2048} \right) = 27,4\%$$

не давая тем самым никаких доказательств того, что обычный образец не может быть подозреваемым.

**Примечание:** Наиболее простой способ рассчитать  $K$  – использовать уравнение  $K = 100 * \{0,5 + G(z)\}$ , где  $G(z)$  – гауссовская область между центральной ординатой и ординатой при абсциссе  $z$ , если  $z = n^{0,5} - (2x + 1)/n^{0,5}$ . Например, если  $n = 13$  и  $x = 3$ , то  $z = 1,6641$ ,  $G(z) = 0,452$  и  $K = 95,2\%$ .

**Справочная литература:** H.J. Scullion, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1975, 25, pp. 503-508.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### КАВИТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

#### 1. Немецкий метод

Если жидкое вещество должно испытываться в состоянии кавитации, то кавитация может быть достигнута путем пропускания через это вещество постоянного потока газовых пузырьков. Метод испытания модифицирован (см. рис. А3.1) следующим образом:

Вместо обычной привариваемой пластины нижний конец трубы (удлиненной на 100 мм) закрывается навинчивающейся крышкой с прокладкой из политетрафторэтилена. К отверстию в центре этой крышки приваривается короткая стальная трубка с внутренним диаметром около 5 мм. При помощи гибкой полимерной трубки к внутреннему концу этой трубки прикрепляется фильтр из пористого стекла, который устанавливается в центре и как можно ближе ко дну пробки. Диаметр пористого диска должен быть не менее 35 мм, а размеры пор должны находиться в пределах 10–16 микрометров (пористость 4). Интенсивность подачи воздуха, кислорода или азота должна составлять 28 а 5 л/час. Во избежание повышения давления в верхней крышке должны быть просверлены четыре дополнительных отверстия диаметром 10 мм.

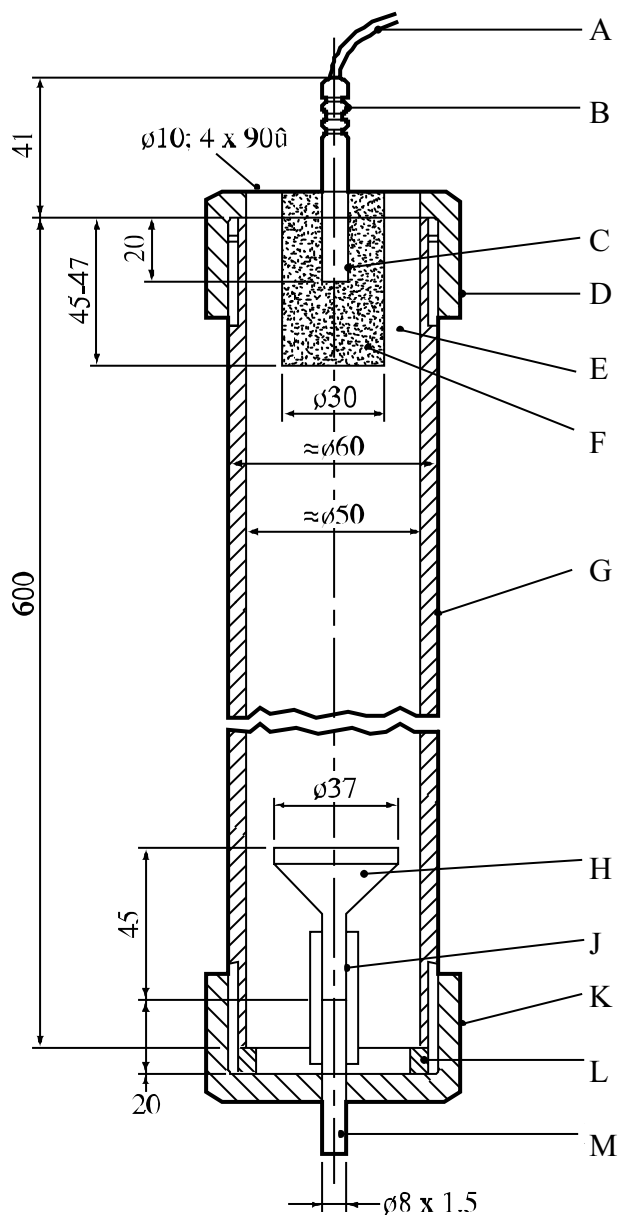
#### 2. Метод США

За исключением того, что предусмотрен способ внедрения пузырьков в жидкую пробу, прибор для испытаний на детонацию с жидкими веществами в состоянии кавитации аналогичен прибору, используемому для испытания твердых веществ и не подвергавшихся кавитации жидкостей. Пример экспериментальной установки показан на рис. А3.2. Пузырьки вводятся при помощи петли диаметром 23,5 мм из виниловой пластиковой трубки типа медицинского катетера с внешним диаметром 1,8 мм и толщиной стенок 0,4 мм, помещенной на дне контейнера с образцом. Петля имеет два ряда отверстий, диаметрально противоположных друг другу; расстояние между отверстиями в каждом ряду составляет 3,2 мм. Отверстия в стенках трубки проделывают с помощью иглы диаметром 1,3 мм. Из-за эластичности трубки отверстия почти полностью сжимаются после удаления иглы, и поэтому действительный диаметр отверстий значительно меньше 1 мм. С одного конца петли трубка запечатывается эпоксидным клеем, а с другого конца подсоединяется к источнику воздуха, проходя через отверстие в стальной трубе, которое герметизируется эпоксидным клеем. Воздух подается под давлением 30-100 кПа с интенсивностью 1,2 л/мин.

#### 3. Французский метод

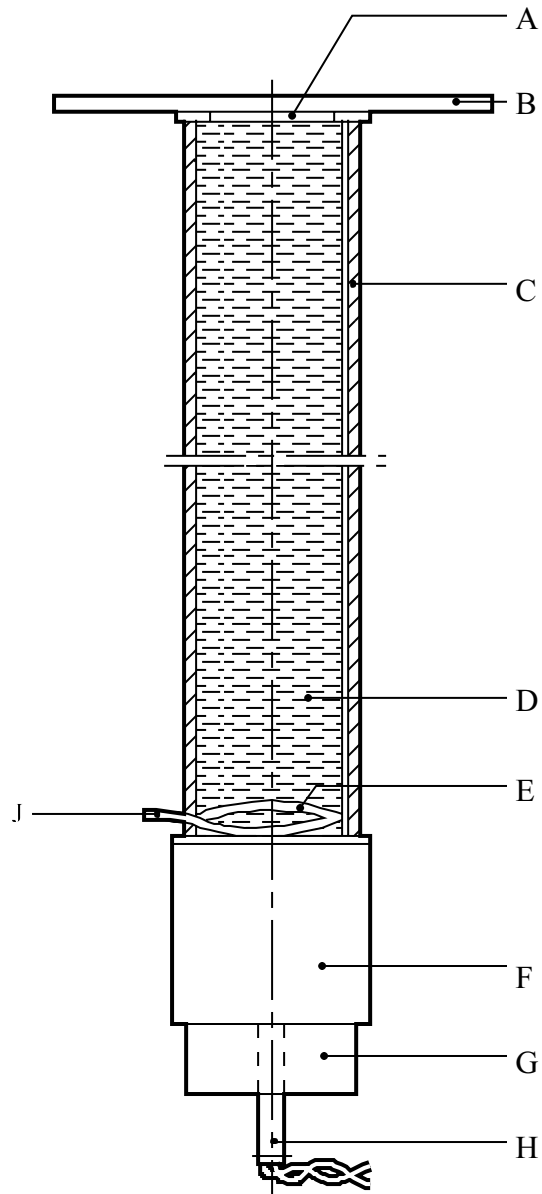
При этом методе используются стеклянные микрошарики (полые закрытые шарики), широко применяемые для сенсibilизирования эмульсионных взрывчатых веществ, например шарики из натриево-кальциевого боросиликатного стекла кажущейся плотностью 0,15%, средним диаметром 50 мкм, максимальным диаметром 200 мкм с 25% шариков, имеющих диаметр менее 30 мкм. Метод применяется к жидким и пастообразным веществам.

Пластмассовые микрошарики смешиваются с испытуемым веществом в пропорции 500 мг : 1 л – если необходимо, с использованием небольшого количества диспергатора, совместимого с испытуемым веществом. Жидкость встряхивается до получения однородной, устойчивой дисперсии, и затем помещается в трубу для зажигания.



(A)	Проволочные выводы	(B)	Электровоспламенитель
(C)	Детонатор	(D)	Навинчивающаяся крышка из ковкого чугуна
(E)	Испытуемое вещество	(F)	Усилитель детонатора, состоящий из гексогена/воска (95/5)
(G)	Стальная труба, стандарт DIN 2441, спецификация материала по St. 37, стандарт DIN 1629, лист 3	(H)	Фильтр из пористого стекла
(J)	Эластичная полимерная трубка	(K)	Навинчивающаяся крышка из стали St. 35
(L)	Прокладки из политетрафторэтилена	(M)	Стальная трубка

**Рис. А3.1: НЕМЕЦКИЙ МЕТОД КАВИТАЦИИ**



---

(A)	Прокладки	(B)	Контрольная пластина
(C)	Стальная труба	(D)	Испытуемое вещество
(E)	Барботер	(F)	Пентолитовый брикет
(G)	Держатель детонатора	(H)	Детонатор
(J)	Подача воздуха		

---

**Рис. А3.2: МЕТОД КАВИТАЦИИ США**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 4****НАЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНЫ, У КОТОРЫХ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ПОДРОБНЫЕ ДАННЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ИСПЫТАНИЙ**

Страна	Код	Адрес
ГЕРМАНИЯ	D	Abteilung 4 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Unter den Eichen 87 D - Berlin 12205 Germany
ИСПАНИЯ	E	Laboratorio Oficial Madariaga (LOM) Alenza ly2 Madrid 28002 Spain
КАНАДА	C	Canadian Explosives Research Laboratory Department of Natural Resources CANMET Complex, Bells Corners Ontario, Canada K1A 0G1
НИДЕРЛАНДЫ	NL	TNO Prins Maurits Laboratory P.O. Box 45 2280 AA Rijswijk The Netherlands
РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ	RUS	Государственный комитет Российской Федерации по оборонным отраслям промышленности Центральное научно-конструкторское бюро Российская Федерация 109420, г. Москва, ул. Гончарная, 20
СОЕДИНЕННОЕ КОРОЛЕВСТВО	GB	HSE, Health and Safety Laboratory Harpur Hill, Buxton Derbyshire SK17 9JN United Kingdom
СОЕДИНЕННЫЕ ШТАТЫ АМЕРИКИ	USA	Associate Director for Hazardous Materials Safety RSPA/DOT Washington D.C. USA 20590
ФРАНЦИЯ	F	INERIS/LSE Pare Technologique ALATA B.P. 2 60550 Verneuil-en-Halatte France
ШВЕЙЦАРИЯ	CH	Eidg. Gefahrgutinspektorat Postfach 212 CH-8600 Dübendorf 1 Switzerland
ШВЕЦИЯ	S	Testing laboratory Bofors AB Weapons Systems Avd. VMEC S-691 80 Karlskoga Sweden
ЯПОНИЯ	J	Technology and Safety Division Transport Policy Bureau Ministry of Transport 2-1-3 Kasumigaseki Chiyoda-ku Tokyo 100, Japan





## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### ПРИМЕР МЕТОДА ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА АВАРИЙНОГО ВЫПУСКНОГО ОТВЕРСТИЯ

#### 1. Введение

Этот пример метода определения размера аварийного выпускного отверстия используется для определения пропускной способности аварийного устройства для сброса давления, которым оборудуются отдельные переносные цистерны, предназначенные для конкретного органического пероксида или самореактивного вещества. Метод основан на экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что для составов органических пероксидов или самореактивных веществ отношение минимальной площади аварийного отверстия к емкости цистерны постоянно и может быть определено с помощью цистерны уменьшенного размера вместимостью 10 литров. В ходе испытаний цистерна уменьшенного размера нагревается с интенсивностью, равной значению тепловой мощности при полном охвате цистерны огнем, или, в случае изотермических переносных цистерн, – переносу теплоты через изоляцию, исходя из предположения, что нарушен 1% площади изоляции (см. пункты 4.2.1.13.8 и 4.2.1.13.9 Типовых правил). Могут использоваться и другие методы при условии, что они позволяют достаточно точно определить размер аварийного устройства (аварийных устройств) для сброса давления, устанавливаемого на переносной цистерне с целью удаления всех продуктов, выделившихся в ходе самоускоряющегося разложения или в течение не менее одного часа полного охвата цистерны огнем.

**Предостережение:** *Этим методом не учитывается возможность инициирования дефлаграции. Если это возможно, особенно в случае, если инициирование в паровой фазе может распространиться на жидкую фазу, то должны проводиться испытания, учитывающие такую возможность.*

#### 2. Приборы и материалы

Цистерна уменьшенного размера состоит из изготовленного из нержавеющей стали испытательного сосуда объемом брутто 10 литров. В верхней части цистерны предусмотрено либо отверстие диаметром 1 мм, имитирующее предохранительный клапан переносной цистерны, либо действительный предохранительный клапан диаметром, масштаб которого устанавливается на основе отношения площади выпускного отверстия к объему сосуда. Второе отверстие имитирует аварийное выпускное отверстие и закрыто разрывной мембраной. Диаметр этого вентиляционного отверстия можно варьировать, используя диафрагмы с различными отверстиями. Давление разрыва мембраны, установленной на 10-литровый сосуд, должно равняться максимальному разрывающему давлению разрывных мембран, устанавливаемых на переносную цистерну. Это давление должно быть меньше испытательного давления испытываемой переносной цистерны. Обычно разрывное давление устанавливается на уровне, способном выдержать давления, могущие возникнуть в обычных условиях перевозок, такие как гидростатическое давление жидкости в результате опрокидывания переносной цистерны, перемещений жидкого содержимого внутри цистерны и т. д. Минимальное испытательное давление (манометрическое) переносной цистерны должно составлять 4,0 бара (см. пункт 4.2.1.13.4 Типовых правил). Давление разрыва мембраны достаточно установить в интервале 3,0–3,5 бара. В целях безопасности испытательный сосуд должен также быть оборудован дополнительной разрывной мембраной (разрывное давление которой должно составлять примерно 80% от расчетного давления 10-литрового испытательного сосуда) с большим отверстием для дополнительного аварийного выброса в случае, если выбран слишком маленький диаметр отверстия диафрагмы.

Наружная поверхность испытательного сосуда обматывается ниже уровня жидкости электрической нагревательной спиралью, подсоединенной к стабилизированному источнику тока (системы пропорционального интегрального и дифференциального управления использоваться не должны, так как содержимое цистерны должно нагреваться с постоянной мощностью независимо от тепла, вырабатываемого органическим пероксидом). Сопротивление нагревательной спирали должно быть таким, чтобы при заданной мощности можно было достичь расчетной скорости нагрева (см. раздел 3). Весь сосуд изолируется минеральной шерстью.

Температура внутри цистерны измеряется с помощью трех термопар, из которых две устанавливаются в жидкой фазе (у верха и у дна) и одна – в газовой фазе. Две термопары используются в жидкой фазе для проверки равномерности нагрева. Давление регистрируется с помощью датчика(ов) давления, способного регистрировать медленные и быстрые изменения давления. Испытательная цистерна изображена на рис. А5.1. Дополнительную информацию можно получить, если установить цистерну на лоток, предназначенный для сбора твердых или жидких продуктов выброса.

Испытания проводятся на испытательном стенде при условии обеспечения достаточных безопасных расстояний. В качестве альтернативного варианта испытание может проводиться в бункере, оснащённом вентиляционными отверстиями достаточной пропускной способности с целью предотвращения повышения давления в бункере. В таком бункере должно использоваться взрывобезопасное электрооборудование с целью уменьшения опасности возгорания. **Однако при проведении испытаний следует исходить из того предположения, что продукты разложения возгорятся.**

### 3. Расчет скорости нагрева, используемой в ходе испытания

Если переносная цистерна не изолирована, требуется тепловая нагрузка на корпус, указанная в пункте 4.2.1.13.8 Типовых правил. Для изотермической цистерны Типовые правила требуют тепловую нагрузку на корпус, равную сумме теплового переноса через изоляцию и тепловой нагрузки на корпус, исходя из предположения, что нарушен 1% площади изоляции.

Для расчета скорости нагрева требуется следующая информация о переносной цистерне и органическом пероксиде или самореактивном веществе:

$F_r$	=	коэффициент непосредственно нагреваемой цистерны (1 – для неизолированной, 0,01 – для изотермической)	[-]
$M_t$	=	общая масса органического пероксида или самореактивного вещества и разбавителя	[кг]
$K$	=	теплопроводность слоя изоляции	[Вт.м <sup>-1</sup> .К <sup>-1</sup> ]
$L$	=	толщина слоя изоляции	[м]
$U$	=	$K/L$ = коэффициент теплопередачи	[Вт.м <sup>-2</sup> .К <sup>-1</sup> ]
$A$	=	увлажненная площадь переносной цистерны	[м <sup>2</sup> ]
$C_p$	=	теплоемкость состава органического пероксида или самореактивного вещества	[Дж. кг <sup>-1</sup> .К <sup>-1</sup> ]
$T_{PO}$	=	температура состава пероксида или самореактивного вещества в момент сброса давления	[К]

Теплота на единицу массы,  $q_i$  (Вт), проводимая через непосредственно нагреваемую поверхность (изолированная часть), рассчитывается с помощью уравнений 1 и 2:

$$q_i = 70961 \times F \times (1 - F_i) \times A^{0,82}, \quad (1)$$

где:  $F$  = коэффициент изоляции;

$F = 1$  – для неизолированных сосудов, или

$$F = 2 \times \frac{U(923 - T_{PO})}{47032} \quad \text{– для изотермических сосудов.} \quad (2)$$

При расчете  $F$  вводится множитель 2 с целью учета 50-процентного уменьшения эффективности изоляции во время аварии.

Теплота на единицу массы,  $q_d$  (Вт), подводимая через непосредственно нагреваемую поверхность (неизолированная часть), рассчитывается с помощью уравнения 3:

$$q_d = 70961 \times F \times F_r \times A^{0,82}, \quad (3)$$

где:  $F$  = коэффициент изоляции = 1 (неизолированный сосуд).

Общая скорость нагрева,  $dT/dt$  (К/мин), в результате полного охвата цистерны пламенем рассчитывается с помощью уравнения 4:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(q_i + q_d)}{M_t C_p} 60. \quad (4)$$

*Пример:*

Для типичной изотермической переносной цистерны вместимостью 20 м<sup>3</sup>:

$F_r$	=	коэффициент непосредственно нагреваемой цистерны	=	0,01
$M_t$	=	общая масса органического пероксида или самореактивного вещества и разбавителя	=	16 268 кг
$K$	=	теплопроводность слоя изоляции	=	0,031 Вт.м <sup>-1</sup> .К <sup>-1</sup>
$L$	=	толщина слоя изоляции	=	0,075 м
$U$	=	коэффициент теплопередачи	=	0,4 Вт.м <sup>-2</sup> .К <sup>-1</sup>
$A$	=	увлажненная площадь переносной цистерны	=	40 м <sup>2</sup>
$C_p$	=	теплоемкость состава органического пероксида	=	2000 Дж.кг <sup>-1</sup> .К <sup>-1</sup>
$T_{PO}$	=	температура пероксида в момент сброса давления	=	100°C

и

$$q_i = 70961 \times 2 \frac{0,4 \times 923 - 373}{47032} \times (1 - 0,01) \times 40^{0,82} = 13\,533 \text{ Вт}$$

$$q_d = 70961 \times 1 \times 0,01 \times 40^{0,82} = 14\,611 \text{ Вт}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{13533 + 14611}{16268 \times 2000} \times 60 = 0,052 \text{ К.мин.}^{-1}$$

#### 4. Процедура

Наполнить корпус испытательного сосуда органическим пероксидом или самореактивным веществом в количестве, необходимом для обеспечения той же степени наполнения (по отношению к объему корпуса), которая используется в случае переносной цистерны (максимальная степень наполнения 90%, по отношению к объему), и затем установить требуемые диафрагму<sup>1</sup> и разрывную мембрану. Обычно на переносную цистерну вместимостью 20 т устанавливаются четыре разрывные мембраны диаметром 250 мм. Это соответствует диаметру отверстия испытательного сосуда, равному приблизительно 11 мм.

<sup>1</sup> До проведения испытания с 10-литровым сосудом рекомендуется провести либо маломасштабные испытания (100–200 мл), либо испытания с использованием очень прочного сосуда (>100 баров) с целью получения информации о максимальном давлении испытываемого вещества и о требуемом диаметре отверстия диафрагмы для использования в первом испытании на определение размера аварийного отверстия 10-литрового сосуда.

Сосуд нагревается с нужной интенсивностью с помощью нагревательной спирали. Сначала можно применять более высокую по отношению к расчетной скорость нагрева до достижения температуры, на 5°C превышающей температуру самоускоряющегося разложения (для 50-килограммовой упаковки) органического пероксида или самореактивного вещества. По достижении этой температуры применяется расчетная скорость нагрева. В ходе всего эксперимента регистрируются температура и давление в испытательном сосуде. После разрыва разрывной мембраны нагрев продолжается в течение приблизительно 30 минут, чтобы быть уверенным в том, что измерены все опасные эффекты. **После испытания к сосуду не следует приближаться до тех пор, пока не остынет его содержимое.**

Диафрагма должна регулироваться (если необходимо) до тех пор, пока не будет установлен подходящий диаметр отверстия, при котором максимальное зарегистрированное давление не превышает испытательного давления переносной цистерны. Используемая длина шага должна соотноситься с вариантами, предусмотренными на практике для переносной цистерны, например с более крупными размерами отверстий или большим их количеством. Испытание проводится дважды, причем минимальная общая площадь отверстий должна обеспечивать достаточную пропускную способность.

## 5. Критерии испытания и метод оценки результатов

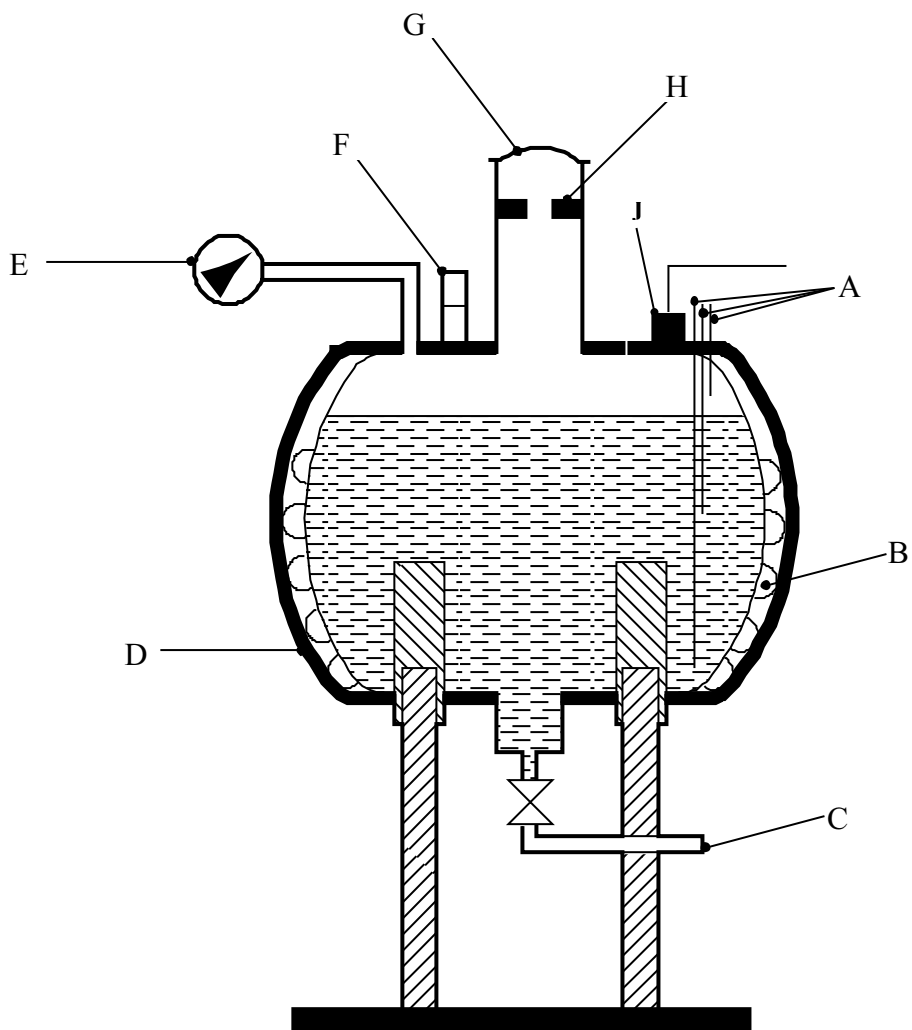
Минимальная или подходящая (если допускается использовать больший по сравнению с минимальным размер выпускного отверстия) площадь выпускных отверстий переносной цистерны,  $A_{\text{переносная цистерна}} \text{ (м}^2\text{)}$ , может быть рассчитана на основе минимальной площади вентиляционного отверстия диафрагмы,  $A_{\text{испытательный сосуд}} \text{ (м}^2\text{)}$ , установленной в ходе испытания, при котором максимальное давление не превысило испытательного давления переносной цистерны (см. пункт 4.2.1.13.8 Типовых правил), а также на основе объемов испытательного сосуда ( $V_{\text{испытательный сосуд}} \text{ (м}^3\text{)}$ ) и переносной цистерны ( $V_{\text{переносная цистерна}} \text{ (м}^3\text{)}$ ). Минимальная общая площадь вентиляционных отверстий переносной цистерны рассчитывается по формуле:

$$A_{\text{переносная цистерна}} = V_{\text{переносная цистерна}} \times \left( \frac{A_{\text{испытательный сосуд}}}{V_{\text{испытательный сосуд}}} \right).$$

*Пример:*

Для типичного органического пероксида в изотермической переносной цистерне вместимостью 20 м<sup>3</sup>:

$A_{\text{испытательный сосуд}}$	=	Установленная в ходе испытания минимальная подходящая площадь отверстий	=	$9,5 \times 10^{-5} \text{ м}^2$
$V_{\text{переносная цистерна}}$	=	Объем переносной цистерны	=	$20 \text{ м}^3$
$V_{\text{испытательный сосуд}}$	=	Объем испытательного сосуда	=	$0,01 \text{ м}^3$
$A_{\text{переносная цистерна}}$	=	$20 \times \left( 9,5 \times \frac{10^{-5}}{0,01} \right)$	=	$0,19 \text{ м}^2$



- 
- (A) Термопары (две в жидкой и одна в паровой фазах)
  - (B) Нагревательная спираль
  - (C) Дренажная линия
  - (D) Изоляция
  - (E) Манометр
  - (F) Предохранительный клапан
  - (G) Разрывная мембрана
  - (H) Диафрагма
  - (J) Датчик давления
- 

**Рис. А5.1: 10-ЛИТРОВЫЙ СОСУД ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ВЫПУСКНЫХ ОТВЕРСТИЙ**



## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### ПРОЦЕДУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ

#### 1. Цель

1.1 Для выявления потенциальных опасных свойств исходных материалов, реакционноспособных смесей и полупродуктов, продуктов и побочных продуктов промышленные предприятия используют процедуры предварительной проверки. Использование таких процедур крайне важно для обеспечения безопасности при проведении исследований и разработок, а также для обеспечения максимально возможной безопасности новых продуктов и процессов. Эти процедуры обычно сочетают в себе теоретический анализ и маломасштабные испытания и во многих случаях позволяют получить надлежащую оценку опасных свойств без необходимости проведения более широкомасштабных классификационных испытаний. Благодаря этому требуется меньшее количество материала, уменьшается вредное воздействие на окружающую среду и сводится к минимуму объем необходимых испытаний.

1.2 Цель настоящего приложения заключается в том, чтобы привести примеры процедур предварительной проверки. Его положения следует применять вместе с процедурами предварительной проверки, изложенными в введениях к соответствующим сериям испытаний. Результаты, получаемые в ходе применения процедур предварительной проверки, с определенной степенью надежности указывают на отсутствие необходимости проводить классификационные испытания, так как заранее известно, что будет получен отрицательный результат. Эти процедуры приведены лишь в качестве ориентира, и их применение необязательно. Могут использоваться и другие процедуры предварительной проверки при том условии, что на основе репрезентативной выборки веществ установлено надлежащее соотношение между этими процедурами и классификационными испытаниями и имеется достаточный запас надежности их результатов.

#### 2. Сфера охвата

2.1 Оценка опасных свойств нового вещества должна проводиться до предъявления этого вещества к перевозке. На начальном этапе такая оценка может осуществляться на основе использования процедур предварительной проверки, изложенных в настоящем приложении. Если процедура предварительной проверки указывает на наличие опасного свойства, то необходимо применить всю процедуру классификации в полном объеме.

2.2 Процедуры предварительной проверки применяются только к веществам и устойчивым, однородным смесям веществ. Если во время перевозки смесь подвержена разделению на компоненты, то процедура предварительной проверки должна применяться не только к самой смеси, но и к каждому из ее реакционноспособных компонентов.

2.3 Следует обратить внимание на положение пункта 1.1.2 раздела 1 "Общее введение", что предполагается должная компетентность органа, проводящего испытания, и что этот орган несет ответственность за классификацию.

#### 3. Процедуры предварительной проверки веществ, которые могут обладать взрывоопасными свойствами

3.1 Процедура предварительной проверки может применяться к новым веществам, которые, как предполагается, могут обладать взрывоопасными свойствами. При анализе взрывоопасных свойств самореактивных веществ подкласса 4.1 или органических пероксидов подкласса 5.2 следует учитывать положения части II Руководства и раздела 5.1 настоящего приложения. Эту процедуру не следует применять к веществам, изготовленным с целью производства практического взрывного или пиротехнического эффекта.

3.2 Взрывчатые свойства обусловлены присутствием в молекуле определенных химических групп, способных вступать в реакции, сопровождающиеся очень быстрым повышением температуры или давления. Цель процедуры предварительной проверки заключается в выявлении присутствия таких

реакционноспособных групп и потенциала для быстрого высвобождения энергии. Если в ходе процедуры предварительной проверки устанавливается, что материал является потенциально взрывоопасным, то следует применять процедуру принятия в класс 1 (см. подраздел 10.3).

**ПРИМЕЧАНИЕ:** Проведение испытания типа а) серии 1 для определения распространения детонации и испытания типа а) серии 2 для определения чувствительности к ударному воздействию взрыва не требуется, если энергия экзотермического разложения органических материалов составляет менее 800 Дж/г.

3.3 Процедура принятия для взрывчатых веществ класса 1 не должна применяться в следующих случаях:

- а) когда в молекуле не присутствуют химические группы, связанные с взрывоопасными свойствами. Примеры групп, присутствие которых может указывать на взрывоопасные свойства, приведены в таблице А6.1;

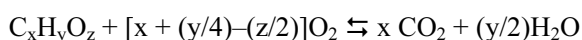
**Таблица А6.1: ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ ГРУПП, УКАЗЫВАЮЩИХ НА ВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Особенности структуры	Примеры
Ненасыщенность связи С-С	Ацетилены, ацетилиды, 1,2-диены
С-металл, N-металл	Реактивы Гриньяра, литийорганические соединения
Смежные атомы азота	Азиды, алифатические азосоединения, соли диазония, гидразины, сульфонилгидразиды
Смежные атомы кислорода	Пероксиды, озониды
N-O	Гидроксиламины, нитраты, нитросоединения, нитрозосоединения, N-оксиды, 1,2-оксазолы
N-галоген	Хлорамины, фторамины
O-галоген	Хлораты, перхлораты, соединения иодозила

или

- б) когда вещество содержит связанные с взрывоопасными свойствами химические группы, в составе которых имеется кислород, и рассчитанный кислородный баланс меньше  $-200$ .

Кислородный баланс рассчитывается для химической реакции



с использованием следующей формулы:

$$\text{кислородный баланс} = -1600 \times \frac{\left(2x + \frac{y}{2} - z\right)}{\text{молекулярный вес}}; \text{ или}$$

- с) когда органическое вещество или однородная смесь органических веществ содержит химические группы, связанные с взрывоопасными свойствами, но энергия экзотермического разложения составляет менее 500 Дж/г и температура начала экзотермического разложения ниже 500°C. (Температурный предел указан для того, чтобы данная процедура не применялась к большому числу органических материалов, которые не являются взрывчатыми, но подвержены реакции медленного разложения при температуре выше 500°C с высвобождением более 500 Дж/г.) Энергия экзотермического разложения может быть определена путем использования соответствующего колориметрического метода (см. пункт 20.3.3.3); или



- d) когда – для смесей неорганических окисляющих веществ подкласса 5.1 с органическим(и) материалом(ами) – концентрация неорганического окисляющего вещества:
- меньше 15% по массе, если вещество отнесено к группе упаковки I (высокая степень опасности) или II (средняя степень опасности);
  - меньше 30% по массе, если вещество отнесено к группе упаковки III (низкая степень опасности).

3.4 Когда вещество представляет собой смесь, содержащую любые известные взрывчатые вещества, необходимо применять процедуру принятия для класса 1.

#### **4. Процедуры предварительной проверки смесей, которые могут быть легковоспламеняющимися жидкостями (класс 3)**

4.1 Данная процедура применяется только к потенциально легковоспламеняющимся смесям, содержащим известные легковоспламеняющиеся жидкости в определенных концентрациях, хотя в них могут содержаться нелетучие компоненты, например полимеры, присадки и т. д. Температуру вспышки этих смесей не обязательно определять экспериментальным путем, если температура вспышки смеси, рассчитанная с применением метода, приведенного в разделе 4.2, по меньшей мере на 5°C выше температуры вспышки, предусмотренной соответствующим классификационным критерием, при условии, что:

- a) состав смеси достоверно известен (если материал имеет определенные варианты состава, то для оценки следует выбрать состав с наиболее низкой рассчитанной температурой вспышки);
- b) известна температура вспышки (в ограниченном объеме, как предусмотрено в подразделе 2.3.3 Типовых правил) каждого компонента (необходимо установить надлежащее соотношение, когда эти данные экстраполируются для других температур, нежели температуры, предусмотренные условиями испытания);
- c) известен коэффициент активности каждого присутствующего в смеси компонента, включая зависимость от температуры;
- d) жидкая фаза является однородной.

4.2 Подходящий метод описан Гмехлингом и Расмуссеном [Ind. Eng. Chem. Fundament, 21, 186 (1982)]. Для смеси, содержащей нелетучие компоненты, например полимеры или присадки, температура вспышки рассчитывается по летучим компонентам. Считается, что нелетучий компонент лишь в незначительной степени снижает парциальное давление растворителей и рассчитанная температура вспышки лишь незначительно ниже ее измеренного значения.

#### **5. Процедуры предварительной проверки веществ, которые могут быть легковоспламеняющимися твердыми веществами (класс 4)**

5.1 *Вещества, которые могут быть самореактивными веществами (подкласс 4.1)*

Процедуры классификации (см. раздел 20.4) самореактивных веществ не требуется применять в том случае, если:

- a) в молекуле не присутствуют химические группы, связанные с взрывчатыми или самореактивными свойствами; примеры таких групп приведены в таблицах А6.1 и А6.2;

**Таблица А6.2: ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ ГРУПП, УКАЗЫВАЮЩИХ НА САМОРЕАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

<b>Особенности структуры</b>	<b>Примеры</b>
Взаимореактивные группы	Аминонитрилы, галогенанилины, органические соли окисляющихся кислот
S=O	Сульфонилгалогениды, сулфонилцианиды, сульфонилгидразины
P-O	Фосфиты
Напряженные кольца	Эпоксиды, азиридины
Ненасыщенность	Олефины, цианаты

или

- b) для однокомпонентного органического вещества или однородной смеси органических веществ расчетное значение ТСУР выше 75°C или энергия экзотермического разложения меньше 300 Дж/г. Температура начала разложения и энергия разложения могут определяться путем использования надлежащего калориметрического метода (см. пункт 20.3.3.3).

## **5.2 Вещества, которые могут быть способными к самовозгоранию (подкласс 4.2)**

5.2.1 Процедуру классификации *пирофорных твердых веществ и жидкостей* применять не требуется, когда опыт, накопленный в процессе производства или обработки, показывает, что при нормальных температурах вещество не возгорается самопроизвольно при контакте с воздухом [т. е. вещество известно как устойчивое при температуре окружающей среды в течение продолжительных периодов времени (дней)].

5.2.2 Процедуру классификации *самонагревающихся веществ* применять не требуется, если результаты предварительного испытания могут быть надлежащим образом соотнесены с результатами классификационного испытания при достаточном запасе надежности. Примеры предварительных проверочных испытаний:

- a) испытание с использованием печи Грюэра (VDI guideline 2263, part 1, 1990, *Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts*) с начальной температурой, превышающей на 80 К исходную температуру для объема 1 л (33.3.1.6);
- b) предварительное испытание неупакованных порошкообразных веществ (The Bulk Powder Screening Test) [Gibson, N. Harper, D.J. Rogers, R. *Evaluation of the fire and explosion risks in drying powders*, Plant Operations Progress, 4(3), 181-189, 1985] при начальной температуре, превышающей на 60 К исходную температуру для объема 1 л (33.3.1.6).

## **5.3 Вещества, способные выделять легковоспламеняющиеся газы при соприкосновении с водой (подкласс 4.3)**

Процедуру классификации веществ, которые могут реагировать с водой с выделением легковоспламеняющихся газов, применять не требуется, если:

- a) химическая структура вещества не содержит металлов или металлоидов; или
- b) опыт, накопленный в процессе производства или обработки, показывает, что вещество не реагирует с водой, например вещество изготовлено в воде или промыто водой; или
- c) известно, что вещество растворяется в воде и образует устойчивую смесь.

**6. Процедуры предварительной проверки веществ, которые могут быть окисляющими веществами, и веществ, которые могут быть органическими пероксидами (класс 5)**

**6.1 *Вещества, которые могут быть окисляющими веществами (подкласс 5.1)***

6.1.1 В случае *органических соединений* процедуру классификации окисляющих веществ подкласса 5.1 применять не требуется, если:

- a) соединение содержит кислород, фтор или хлор; или
- b) соединение содержит кислород, фтор или хлор и эти элементы химически связаны только с углеродом или водородом.

6.1.2 В случае *неорганических веществ* процедуру испытания, предусмотренную в разделе 34, применять не требуется, если вещество не содержит атомов кислорода или галогена.

**6.2 *Вещества, которые могут быть органическими пероксидами (подкласс 5.2)***

6.2.1 Органические пероксиды классифицируются согласно определению на основе их химической структуры и содержания в их составе кислорода и пероксида водорода (см. подраздел 20.2.2).